

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03095286
 PUBLICATION DATE : 19-04-91

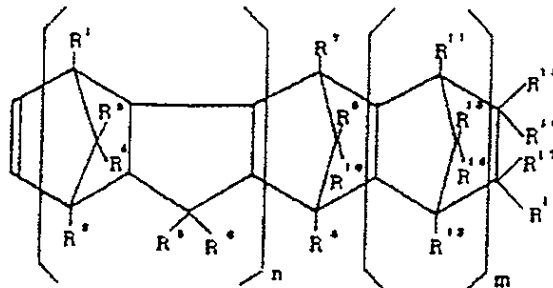
APPLICATION DATE : 07-09-89
 APPLICATION NUMBER : 01232403

APPLICANT : MITSUI PETROCHEM IND LTD;

INVENTOR : YATOUMARU TADASHI;

INT.CL. : C09J123/18

TITLE : ADHESIVE FOR CYCLIC OLEFIN
 RESIN



ABSTRACT : PURPOSE: To improve adhesive strength by dissolving a cyclic olefin polymer in a specified solvent.

CONSTITUTION: 0.001-100g of at least one cyclic olefin polymer with an intrinsic viscosity (measured at 135°C in decalin) of 0.01-20dl/g and a softening temp. of 70-250°C selected from a ring-opening (co)polymer obtd. by performing ring-opening polymn. of a cyclic olefin of the formula (wherein (n) is 0 or 1; (m) is 0 or a positive integer; R¹⁻¹⁸ are each H, a halogen or a hydrocarbon group and R¹⁵⁻¹⁸ may form a monocyclic or polycyclic group which may have a double bond by binding each other and R¹⁵ and R¹⁶ or R¹⁷ and R¹⁸ may form an alkylidene) and 0-20mol% another cyclic olefin (e.g. cyclobutene) or a hydrogenated product thereof and a copolymer obtd. by copolymerizing ethylene and a cyclic olefin of the formula at a molar ratio of (10:90)-(90:10) or a modified product of these copolymers is dissolved in 100ml at least one solvent selected from arom. hydrocarbons, alicyclic hydrocarbons and halogenated hydrocarbons.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

特開平3-05286(2)

$R^{11} \sim R^{14}$ は互いに結合して単環または多環の基を形成していてもよく、かつ該単環または多環の基が二重結合を有していてもよく、

また、 R^{11} と R^{12} とで、または R^{13} と R^{14} とでアルキリデン基を形成していてもよい。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、環状オレフィン系樹脂からなる成形体を接着する接着剤に関する。

発明の技術的背景

環状オレフィン系重合体は、透明性、耐熱性、耐薬品性、電気的特性、機械的強度、成形性などの特性に優れ、しかもこの成形体は優れた寸法安定性をも有している。

このような環状オレフィン系重合体の成形体を相互に、また該成形体と他の材料、特に他の樹脂あるいは金属などを接着できれば環状オレフィン系重合体の応用分野は拡大する。

4. 発明の目的

本発明は、環状オレフィン系樹脂用の接着剤を

提供することを目的としている。

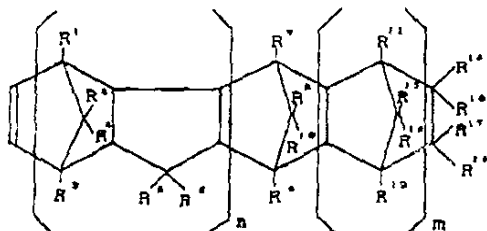
発明の概要

本発明に係る環状オレフィン系樹脂の接着剤は、芳香族炭化水素系溶媒、脂環族炭化水素系溶媒およびハロゲン化炭化水素系溶媒よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶媒および、

該溶媒100mlに対して、

次式〔1〕で表わされる環状オレフィン系重合体と開環重合体もしくは開環共重合体、これらの水素添加物、並びに

エチレンと次式〔1〕で表わされる環状オレフィンとの共重合体、これらの重合体の変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種類の環状オレフィン系重合体を0.001~100gの量で含むことを特徴としている。



…〔1〕

ただし、上記式〔1〕において、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、

$R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

$R^{11} \sim R^{14}$ は、互いに結合して単環または多環の基を形成していてもよく、かつ該単環または多環の基が二重結合を有していてもよく、

また、 R^{11} と R^{12} とで、または R^{13} と R^{14} とでアルキリデン基を形成していてもよい。

本発明に係る接着剤を使用することにより、従

来接着性が必ずしも良好でないとされていた環状オレフィン系樹脂を用いて容易に接着することができる。しかも、接着剤として環状オレフィン系樹脂以外の他の樹脂を使用しないため、樹脂組成が変化することによる特性の変化がない。殊に本発明の接着方法は、環状オレフィン系樹脂どうしを接着する際に有用性が高い。

発明の具体的な説明

次に本発明に係る環状オレフィン系樹脂の接着剤について具体的に説明する。

本発明に係る環状オレフィン系樹脂の接着剤は、特定の溶媒に特定量の環状オレフィン系重合体を溶解してなる。

本発明において、使用する溶媒は、芳香族炭化水素系溶媒、脂環族炭化水素系溶媒およびハロゲン化炭化水素系溶媒のいずれかである。

本発明において使用される芳香族炭化水素系溶媒の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、フェニール、エチルベンゼン、スチレン、ジビニルベンゼン、クメンおよびサイメンを挙げるこ

ができる。

また、脂環族炭化水素系溶媒の例としては、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサン、シクロオクタン、ジシクロペンタジエン、エチルノルボルネン、ドデカヒドロナフタレンおよび上記式〔1〕で表される化合物のうち使用温度において液体の化合物を挙げることができる。

さらに、ハロゲン化炭化水素系溶媒の例としては、トリクロルメタン、ジクロロエタン、1,1,1-トリクロルエタン、四塩化炭素、1,2-ジクロルプロパン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、クロルトルエン、クロルスチレンおよびクロルナジレンを挙げることができる。これらの溶媒は単独で使用することもできるし、また組合わせて使用することもできる。

これらの溶媒の中で、特に芳香族炭化水素系溶媒およびハロゲン化炭化水素系溶媒は環状オレフィン系樹脂に対する溶解性が良好であるので、これらを主成分とする溶媒を使用することが好まし

(b) エチレンと上記〔1〕で表される環状オレフィンとの共重合体（以下「環状オレフィンランダム共重合体」と記載することがある）、この共重合体の塑性物のうちから選ばれる少なくとも一環類の環状オレフィン系重合体である。

（以下余白）

特開平3-95286()

い。さらに、これらの溶媒の中でもトルエン、ジクロロエタン、キシレン、ベンゼンあるいはシクロヘキサンを使用することが特に好ましい。これらの好ましい溶媒は、溶媒全量中に40容量%以上の量で含まれていることが好ましい。

本発明の接着剤は、上記のような溶媒と、特定の環状オレフィン系重合体を含有している。

本発明において使用される環状オレフィン系重合体は、溶媒100mlに対して、0.001～100gの量で含まれている。重合体の量を上記のようにすることにより、接着剤の粘度が過度に高くなることなく、しかも、良好な接着力が発現する。さらに、共重合体の量を、同様0.5～10gの量で含むことにより、接着力および粘度のバランスが非常に良好になる。

本発明において、上記のような溶媒中に配合される環状オレフィン系重合体は、

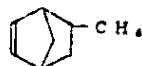
(a) 上記式〔1〕で表される環状オレフィンを開環重合してなる開環重合体もしくは開環共重合体、これらの水素系添加物、

上記式〔1〕で表される環状オレフィンは、シクロペンタジエン類と相応するオレフィン類とをディールス・アルダー反応により縮合させることにより容易に製造することができる。

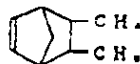
式〔1〕で表される環状オレフィンとして、具体的には、たとえば、



ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



6-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



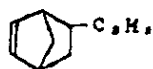
5,5-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



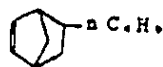
1-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

特開平3-95286(4)

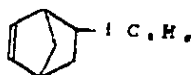
4



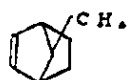
6-エチルビシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン



6-n-プロチルビシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン

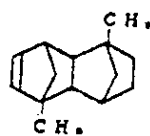
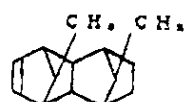
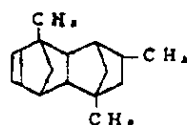
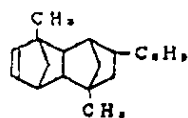
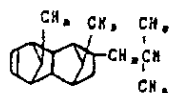
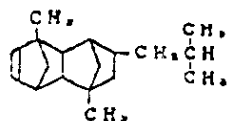
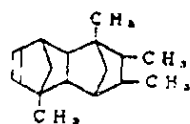
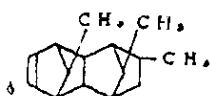
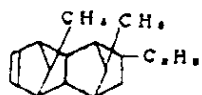


6-イソプロチルビシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン

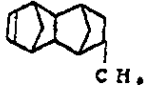
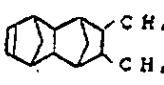
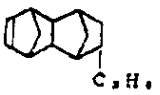
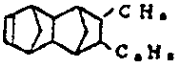
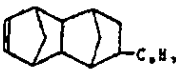
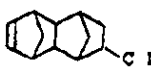
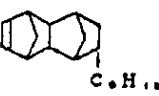
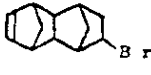
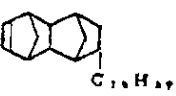
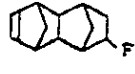

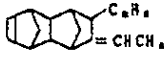
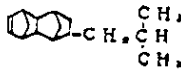
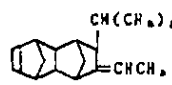
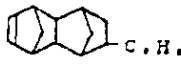
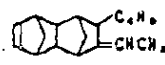
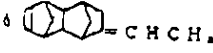


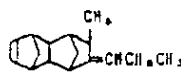


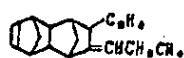
7-メチルビシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン

などのようなビシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン誘導体:

テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3-ドデセン5, 10-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3-ドデセン2, 10-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3-ドデセン11, 12-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3-ドデセン2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3-ドデセン9-エチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3-ドデセン9-イソプロチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3-ドデセン9-イソプロチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3-ドデセン5, 8, 9, 10-テトラメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3-ドデセン9, 11, 12-トリメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3-ドデセン9-エチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3-ドデセン

特開平3-95286 (5)

	8-メチルテトラシ クロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}] -3-ドデセン		8,9-ジメチルテトラ シクロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-8-ドデセン
	8-エチルテトラシ クロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}] -3-ドデセン		8-メチル-9-エチルテ トラシクロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン
	8-ブチルテトラシ クロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン		8-クロロテトラシ クロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン
	8-ヘキシルテトラシ クロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン		8-ブromoテトラシ クロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン
	8-ステアリルテトラ シクロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン		8-フルオロテトラシ クロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン
	8-シクロヘキシルテ トラシクロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン		8-エチリデン-9-エチ ルテトラシクロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン
	8-イソブチルテトラ シクロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン		8-エチリデン-9-イソ ブチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン
	8-ブチルテトラシ クロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン		8-エチリデン-9-フェ ニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン
	8-エチリデンテトラ シクロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン		8-α-プロピリデンテ トラシクロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン
	8-エチリデン-9-メチ ルテトラシクロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン		8-n-プロピリデン-9 -メチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1 ^{2,3} , 1 ^{7,10}]-3-ドデセン

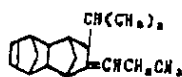


8-n-プロピリテン-9

-エチルテトラシクロ

[4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3

-ドデセン



8-n-プロピリテン-9

-イソプロピルテトラシ

クロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}

]-3-ドデセン

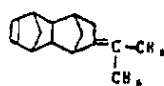


8-n-プロピリテン-9

-ブチルテトラシクロ

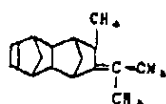
[4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3

-ドデセン



8-イソプロピリテン

-テトラシクロ [4, 4, 0, 1

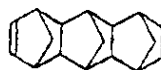
^{2,3}, 1^{7,8}]-3-ドデセン

8-イソプロピリテン

-メチルテトラシクロ

[4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3

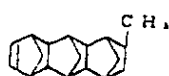
-ドデセン



ヘキサシクロ [6, 6, 1

, 1^{2,3}, 1^{4,5}, 0^{2,7}, 0⁸

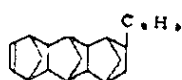
]-4-ヘプタデセン



12-メチルヘキサシク

ロ [6, 6, 1, 1^{2,3}, 1^{4,5}, 1^{6,7}, 0^{2,7}, 0^{8,9}]-4-ヘプタ

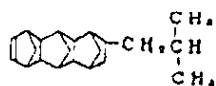
デセン



12-エチルヘキサシク

ロ [6, 6, 1, 1^{2,3}, 1^{4,5}, 1^{6,7}, 0^{2,7}, 0^{8,9}]-4-ヘプタ

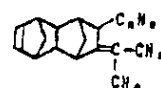
デセン



12-イソブチルヘキサ

シクロ [6, 6, 1, 1^{2,3}, 1^{4,5}, 1^{6,7}, 0^{2,7}, 0^{8,9}]-4-

ヘプタデセン



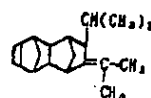
特開平3-95286 (6)

8-イソプロピリテン

-9-エチルテトラシクロ

[4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3

-ドデセン

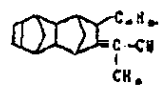


8-イソプロピリテン

-9-イソプロピルテトラ

シクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}

]-3-ドデセン



8-イソプロピリテン

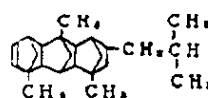
-9-ブチルテトラシクロ

[4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3

-ドデセン

などのテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,8}]-3-ドデセン誘導体;

(以下余白)



1, 6, 10-トリメチル-

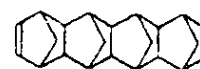
12-イソブチルヘキサシ

クロ [6, 6, 1, 1^{2,3}, 1^{4,5}, 0^{2,7}, 0^{8,9}]-4-ヘプ

タデセン

などのヘキサシクロ [6, 6, 1, 1^{2,3}, 1^{4,5}, 0^{2,7}, 0⁸

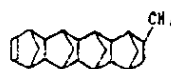
]-4-ヘプタデセン誘導体;



オクタシクロ [8, 8, 0

, 1^{2,3}, 1^{4,5}, 1^{6,7}, 1^{8,9}, 0^{2,7}, 0^{8,9}]-5-

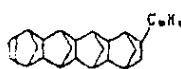
ドコセン



15-メチルオクタシク

ロ [8, 8, 0, 1^{2,3}, 1^{4,5}, 1^{6,7}, 1^{8,9}, 0^{2,7}, 0^{8,9}

]-5-ドコセン



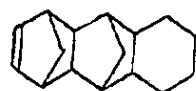
15-エチルオクタシク

ロ [8, 8, 0, 1^{2,3}, 1^{4,5}, 1^{6,7}, 1^{8,9}, 0^{2,7}, 0^{8,9}

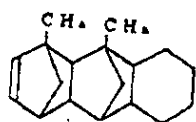
]-5-ドコセン

などのオクタシクロ [8, 8, 0, 1^{2,3}, 1^{4,5}, 1^{6,7}, 1^{8,9}

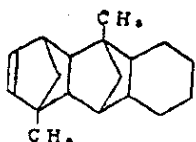
2,1,1,0,0,0,0,0,0,0]-5-ドコセン誘導体;



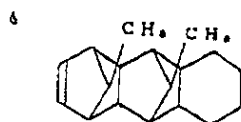
ペンタシクロ [6, 6, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0]-4-ヘキサデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ [6, 6, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0]-4-ヘキサデセン

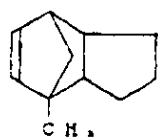


1,6-ジメチルペンタシクロ [6, 6, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0]-4-ヘキサデセン



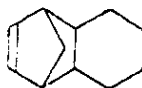
15,16-ジメチルペンタシクロ [6, 6, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0]-4-ヘキサデセン

などのペンタシクロ [6, 6, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0]-4-ヘキサデセン誘導体;

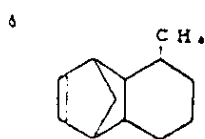


5-メチルトリシクロ [4, 3, 0, 1, 0, 0]-3-デセン

などのトリシクロ [4, 3, 0, 1, 0, 0]-3-デセン誘導体;

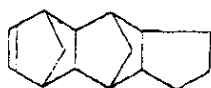


トリシクロ [4, 4, 0, 1, 0, 0]-3-ウンデセン

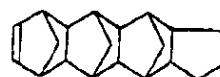


10-メチルトリシクロ [4, 4, 0, 1, 0, 0]-3-ウンデセン

などのトリシクロ [4, 4, 0, 1, 0, 0]-3-ウンデセン誘導体;



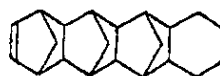
ペンタシクロ [6, 5, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0]-4-ペンタデセン



特開平3-95286 (7)

ヘプタシクロ [8, 7, 0,

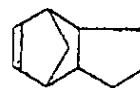
1, 0, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0]-5-イコセン



ヘプタシクロ [8, 7, 0,

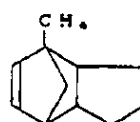
1, 0, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0]-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ-5-イコセン誘導体あるいはヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体;

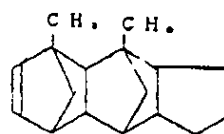


トリシクロ [4, 3, 0, 1,

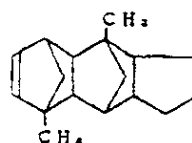
0, 0]-3-デセン



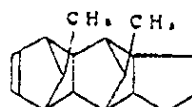
2-メチルトリシクロ [4, 3, 0, 1, 0, 0]-3-デセン



1,3-ジメチルペンタシクロ [6, 5, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0]-4-ペンタデセン

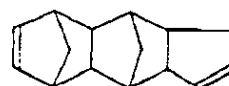


1,6-ジメチルペンタシクロ [6, 5, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0]-4-ペンタデセン



14,15-ジメチルペンタシクロ [6, 5, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0]-4-ペンタデセン

などのペンタシクロ [6, 5, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0]-4-ペンタデセン誘導体;



ペンタシクロ [6, 5, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0]-4,10-ペンタデカジエン

などのジエン化合物;

特開平3-95286(10)

また、環状オレフィン成分としては、上記の式〔1〕で表される成分の外

シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロヘキセン、8-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクタンおよび3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン;

ノルボルネン-2、5-メチルノルボルネン-2、5-エチルノルボルネン-2、5-イソプロピルノルボルネン-2、5-n-ブチルノルボルネン-2、5-1-ブチルノルボルネン-2、5,6-ジメチルノルボルネン-2、5-クロロノルボルネン-2、2-フルオロノルボルネン-2および5,6-ジクロロノルボルネン-2等のノルボルネン類

ならびに

スチレンおよびメチルスチレン等を使用することもできる。このような化合物は通常0~20モル%の量で用いられる。

さらに、環状オレフィンランダム共重合体が

で、好ましくは70~210℃の範囲にあり、X線回折法によって測定した結晶化度が通常は5%以下、好ましくは実質的に0%である。

また、この共重合体の熱分解温度は、通常は350~420℃、好ましくは370~400℃の範囲内にある。

さらに、この共重合体の曲げ弾性率は、通常は300~1500 kg/cm²の範囲にあり、密度は通常は0.86~1.10 g/cm³、好ましくは0.88~1.08 g/cm³の範囲にあり、屈折率(ASTM D542)は、通常は1.47~1.58、好ましくは1.48~1.56の範囲にあり、実質的に非結晶性であるので、収縮(ヘイズ: ASTM 1003)は、通常は20%以下、好ましくは10%以下である。

この共重合体の電気的特性として、ASTM D150により測定した誘電率(1 kHz)は、通常は1.5~3.0、好ましくは1.9~2.6、誘電正接は、通常は 9×10^{-4} ~ 8×10^{-3} 、好ましくは 3×10^{-4} ~ 9×10^{-3} の範囲内にある。

式〔1〕で表される環状オレフィンが開環した繰返し単位あるいはこの水添物から誘導される繰返し単位を含んでいてもよい。

また、式〔1〕で表される環状オレフィン以外に、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンおよび5-ビニル-2-ノルボルネン等の非共役ジエン類のような二重結合を分子内に二個以上有する化合物をそのまま、または一部を水素添加して用いることもできる。

さらに、本発明で使用する環状オレフィンランダム共重合体の135℃でのアクリン中で測定した極限粘度[η]は、通常は0.01~2.0 dl/g、好ましくは0.05~1.0 dl/g、さらに好ましくは0.08~0.8 dl/gの範囲内にあり、また、サーマル・メカニカル・アナライザーで測定した軟化温度(TMA)は、通常は70~250℃、好ましくは90~230℃の範囲にあり、さらに、ガラス転移温度(Tg)は、通常は50~230

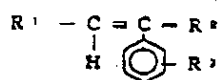
本発明で用いられる(c)、上記(a)、(b)の重合体の変性物は、上記環状オレフィンランダム共重合体をα、β-不飽和カルボン酸および/またはその誘導体を用いて変性するか、スチレン系炭化水素を用いて変性するか、オレフィン系不飽和結合および加水分解可能な基を持つ有機ケイ素化合物あるいは不飽和エポキシ単量体を用いて変性することにより得られる。

ここで用いられるα、β-不飽和カルボン酸および/またはその誘導体としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、α-エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドシス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸TM)、メチル-エンドシス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(メチルナジック酸TM)のような不飽和カルボン酸、あるいは不飽和ジカルボン酸の酸ハライド、アミド、イミド、酸無水物、エステルなどの誘導体を挙げるができる。そ

特開平3-95286(11)

して、このような誘導体としては、具体的には、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチルおよびマレイン酸ジメチルなどを挙げるができる。これらの化合物は単独であるいは組み合わせて使用することができる。これらの中でもマレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物を使用することが好ましい。

ここで用いられるスチレン系炭化水素としては、たとえば次式で表される化合物を挙げるができる。



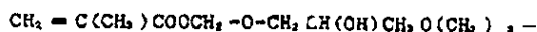
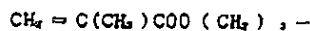
上記式において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子または低級アルキル基である。上記の式で表される具体的な化合物としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*,*m*または*p*-モノクロルスチレン、*o*,*m*または*p*-モノメチルスチレン、*o*,*m*または*p*-モノエチルスチレン、*o*,*m*または*p*-モノイソプロピ

ルスチレンを挙げることができる。これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。これらのうち、特に本発明においては、スチレン、*p*-メチルスチレンまたは*p*-メチルスチレンを使用することが好ましい。

ここで用いられるオレフィン性不飽和結合と加水分解可能な基とを有する有機ケイ素化合物としては、たとえば、次式で表される化合物を挙げるができる。

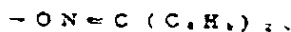
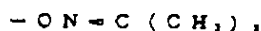


上記式において、 R^1 および R^2 は、オレフィン系不飽和結合を有する基であり、この基は、通常は炭素原子、水素原子、さらに所望により酸素原子からなる。具体的には、このようなオレフィン系不飽和結合を有する基の例としては、ビニル基、アクリル基、ブタニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンタジエニル基ならびに次式で表される基を挙げることができる。



また、 X は、オレフィン系二重結合を有しない有機基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、テトラアルシル基、オクタデシル基などのアルキル基あるいはフェニル基、ベンジル基、トリル基などのアリール基である。

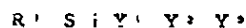
さらに Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、加水分解可能な基であり、このような基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基などのアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、ホルミロキシ基、アセトキシ基、プロピオノキシ基などのアシロキシ基および以下に示すようにオキシムから水素原子が除去された残基：



以下に示すようなアルキル置換アミノ基あるいはアリール置換アミノ基：

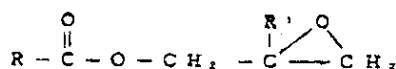


などを挙げることができる。また Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、それぞれ同一であっても異なってもよいが、特に Y^1 、 Y^2 および Y^3 が同一である化合物が好ましい。これらの有機ケイ素化合物の内でも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シランなどの次式で表される化合物：



ならびにビニルメチルジエトキシシラン、ビニルフェニルジメトキシシランなどを使用することが好ましい。

ここで用いられる分子内に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基をそれぞれ少なくとも一個有する化合物としては、たとえば次式で表される化合物を挙げるができる。



で表される不飽和グリシジルエステル類(ただし、 R は重合可能なエチレン性不飽和結合を有す

特開平3-95286(12)

る炭化水素基、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す)。



で表される不飽和グリシジルエーテル類(ただし、 R および R^1 は前記と同じ意味であり、



で表されるエポキシアルケン類(ただし、 R は前記と同じ意味であり、 R^2 は、アルキル基、アリル基、またはアラルキル基を表す)。

上記のような化合物としては、具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フタルトリカルボン酸のモノ、ジおよびトリグリシジルエステル、シトラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナツック酸TM)のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2

-メチル-2,3-ジカルボン酸(メチルナツック酸TM)のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびジグリシジルエステル、*p*-スチレンカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-*p*-グリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-2-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキサノモノオキシドを挙げるができる。これらの化合物は単独であるいは組み合わせて使用することもできる。これらの中ではグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートが好ましい。

上記のような変性剤を用いて重合体(c)、(b)を変性するには、公知の方法を利用することができる。このような方法として、たとえば、上述の環状オレフィン系重合体に変性剤を添加して重合体を溶融状態にしてグラフト共重合体を製造する方法、あるいは変性剤を溶媒に溶解し、この溶液と

環状オレフィン系重合体とを混合して変性する方法などを挙げるができる。このような方法において、効率良くグラフト変性を行うためには、ラジカル開始剤を使用することが好ましい。ここで使用されるラジカル開始剤には特に制限はなく、有機ペルオキシド、有機ペルエステル、アゾ化合物など通常の開始剤を使用することができる。また、上記のような開始剤と共に、あるいは開始剤を使用することなく電子線あるいは紫外線などのエネルギー線を照射することにより反応させることもできる。

たとえば上記のようにして製造された環状オレフィンランダム共重合体の変性物において、135℃でナリルン中で測定した極限粘度[η]は、通常は0.03~2.0 dl/g、好ましくは0.05~5.0 dl/gの範囲内にある。

さらに、動的粘度測定計(DMA)を用いて測定したガラス転移温度は、通常は20~250℃さらに30~220℃の範囲にあり、非常に耐熱性に優れている。また、このような環状オレフィ

ンランダム共重合体の組成の軟化点を、TMA(Thermo-mechanical Analyser)を用いて、荷重4.9 g、石英針(直径0.635mm)を使用して、5℃/分の昇温速度で石英針が0.1mm樹脂中に侵入する際の温度として測定すると、上記の変性物は、通常20~230℃、多くの場合30~200℃の範囲内の軟化点を示す。

さらにASTM-D-1505に規定される方法により測定された上記の環状オレフィン系重合体の変性物の密度は、通常は0.95~1.20 g/cm³、好ましくは0.96~1.10 g/cm³の範囲内にある。

本発明において、環状オレフィンランダム共重合体の代わりに前述の同環重合体、同環共重合体或いはこれらの水素添加物を用いることもできる。

本発明において、上記の環状オレフィン系重合体は、単独で使用することもできるし、組み合わせて使用することもできる。上記の環状オレフィンランダム共重合体中には、この共重合体の特性を損なわない範囲内で他の成分単位、たとえば、

特開平3-95286 (13)

α-オレフィン成分単位などが含まれていてもよい。

上記のような環状オレフィン系重合体を用いた本発明の接着剤の製造方法に特に制限はなく、たとえば、上記のような溶媒と、環状オレフィン系樹脂あるいはその変性物とを混合して溶解させることにより製造することができる。

上記のようにして製造された本発明の接着剤は、環状オレフィン系重合体およびこの重合体を含む組成物からなる成形体を相互に接着することでもできるし、さらに、このような成形体と、他の樹脂からなる成形体、金属、セラミックスなどとを接着する際に使用することができる。

本発明の接着剤によって接着される成形体が、閉環重合体、閉環共重合体あるいはこれらの水添物、または環状オレフィンランダム共重合体あるいはこれらの変性物である場合、このような共重合体および変性物としては、上述の環状オレフィン系共重合体を使用することができる。

また、成形体が環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物から形成されている場合に、このよう

な樹脂組成物を形成するための樹脂としては、たとえば以下に示すような種々の樹脂を使用することができる。

上記の環状オレフィン系重合体に配合することにより樹脂組成物を形成することができる樹脂としては、具体的には、

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、およびポリスチレンなどのポリオレフィン（これらのポリオレフィンは架橋構造を有していてもよい）；

ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロブレンおよび塩化ゴムなどのハロゲン含有ビニル重合体；

ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミドおよびポリアクリロニトリルなどのα、β-不飽和酸あるいはその誘導体から誘導される重合体ならびにアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合、アクリロニトリル、スチレン・アクリル酸エステル共重合体などの共重合

体；

ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアクリルフタレートおよびポリアリルメタミンなどの重合体ならびにエチレン・酢酸ビニル共重合体のような前記の重合体を構成するモノマーと他のモノマーとの共重合体；

ポリエチレンオキシドおよびビスグリシジルエーテルから誘導される重合体などのエポキシ系を有する重合体；

ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレンおよびコモノマーとしてエチレンオキシドを含むポリオキシメチレンなどのポリアセタール；

ポリフェニレンオキシド；

ポリカーボネート；

ポリスルホン；

ポリウレタンおよび尿素樹脂；

ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11およびナイロン12などのポリアミドあるいはコポリ

アミド；

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1,4-ジメチロール・シクロヘキサンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートなどのポリエステル；

フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素、ホルムアルデヒド樹脂およびメラミン・ホルムアルデヒド樹脂などの架橋構造を有する重合体；

グリセリン・フタル酸樹脂などのアルキッド樹脂；

飽和もしくは不飽和ジカルボン酸と、多価アルコールとのコポリエステルから誘導され、かつビニル化合物により架橋されている不飽和ポリエステル樹脂及びこの樹脂中に存在する水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された樹脂；

酢酸セルロース、プロピオン酸セルロースおよびセルロースエステルなどのセルロース類；

ゴムおよび蛋白質あるいはこれらの誘導体；

以下に示すようなα-オレフィン系共重合体、α-オレフィン・ジエン系共重合体および芳香族ビ

特開平3-95286(14)

ニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体およびイソプレンまたはイソプレン・共役ジエンからなる軟質重合体を挙げることができる。

ここで使用される α -オレフィン系共重合体は、少なくとも2種類の α -オレフィンからなる非晶性あるいは低結晶性の共重合体である。具体的な例としては、エチレンと、炭素数3~20、好ましくは3~10の α -オレフィンとの共重合体を挙げることができ、この場合のエチレン成分単位と、 α -オレフィン成分単位とのモル比率は、40:60~95:5の範囲内にあることが好ましい。

なお、 α -オレフィンがプロピレンである場合には上記のエチレン成分単位と、プロピレン成分単位比は、40:60~90:10の範囲にあることが好ましく、また α -オレフィンが炭素数4以上の α -オレフィンである場合には、上記の比は、50:50~95:5の範囲内にあることが好ましい。また、 α -オレフィン系共重合体として、プロピレンと、炭素数4~20の α -オレフィンとから形成される共重合体を用いることができ、この場合の

2-プロペニル-2,2-ノルボルネンなどのその他のジエンを挙げることができる。また、複数の α -オレフィンが使用される場合、各オレフィンのモル比は前記 α -オレフィン系共重合体の場合と同様であり、さらにこの共重合体中におけるジエン成分の含有率は、通常は1~20モル%、好ましくは2~15モル%である。

軟質重合体として使用される芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体としては、具体的には、芳香族ビニル系炭化水素と共役ジエン系とのランダム共重合体、ブロック共重合体またはこれらの水素化物が挙げられる。このような芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体の具体的な例としては、スチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体ゴム、水素添加スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンランダム共重合体

プロピレン成分単位と α -オレフィン成分単位とのモル比は、50:50~95:5の範囲内にあることが好ましい。

軟質重合体として使用される α -オレフィン・ジエン系共重合体としては、具体的には、エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴム、プロピレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムが用いられる。ここで使用されるジエン成分としては、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘキサジエンおよび7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状非共役ジエン；

シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルナトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネンおよび6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネンなどの環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エナリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、

ゴムを挙げることができる。これらの共重合体ゴムにおいて、芳香族ビニル炭化水素と共役ジエンとのモル比は、通常は10:90~70:30の範囲内にある。なお、上記の共重合体ゴムの内、水素添加した共重合体ゴムとは、上記の共重合体ゴム中に残存する初級結合の内の一部もしくは全部を水素化した共重合体ゴムである。

軟質重合体として使用されるイソプレンまたはイソプレン・共役ジエンからなる軟質重合体としては、具体的には、ポリイソプレンゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム・イソブレン共重合体ゴムなどを挙げることができる。

上記のような軟質重合体は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が通常は0.01~1.0 dl/g、好ましくは0.08~7 dl/gの範囲内にあり、ガラス転移温度が通常は0℃以下、好ましくは-20℃以下であり、さらにX線回折法により測定した結晶化度が通常は0~10%、好ましくは0~7%、特に好ましくは0~5%の範囲内にある。

特開平3-95286(15)

環状オレフィン系樹脂を含む組成物中における他の樹脂は、環状オレフィン系樹脂および/またはその変性物100重量部に対して、通常は150重量部以下、好ましくは100~5重量部の量で用いられる。

上記のような環状オレフィン系樹脂に他の樹脂を配合するには、通常の方法に従い、環状オレフィン系樹脂と他の樹脂とを混合（あるいは溶解）することにより製造することができ、通常、上記のようにして製造することにより、環状オレフィン系樹脂を主成分とするポリマーアロイが生成する。すなわち、上記のポリマーアロイでは、環状オレフィン系樹脂中に、他の樹脂が微分散しており、このポリマーアロイは優れた特性を有している。

このようなポリマーアロイは架橋して用いることもできる。特にこのような架橋は、他の樹脂としてゴム成分、特に上記の軟質共重合体を含む場合に有効性が高い。

このような架橋されたポリマーアロイは、たと

えば次のようにして製造することができる。

上述の環状オレフィン系樹脂と、ゴム成分、殊に上記の軟質共重合体とを、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して5~150重量部、好ましくは5~100重量部、さらに好ましくは10~80重量部を混練する。このようなポリマーアロイの溶解流れ指数（MFR; ASTM D1238条件）は、通常は0.1~100である。

上記のようなポリマーアロイを架橋するためには、通常、有機過酸化剤を使用する。

本発明において使用することができる有機過酸化剤の例としては

メチルエチルケトパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトオキシド類；

1,1-ビス（ α -ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、2,2-ビス（ α -ブチルパーオキシ）オクタンなどのパーオキシケタール類；

α -ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシドおよび1,1,3,3-テトラメチル

ブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類；

ジ- α -ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ α -ブチルパーオキシ）ヘキサンおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ（ α -ブチルパーオキシ）ヘキサン-3などのジアルキルパーオキシド類；

ラウロイルパーオキシドおよびベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類；

α -ブチルパーオキシアセテート、 α -ブチルパーオキシベンゾエートおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサンなどのパーオキシエステルなどを挙げることができる。

上記の有機過酸化剤は、環状オレフィン系重合体と他の樹脂との合計重量に100重量部に対して、通常は0.01~1重量部、好ましくは0.05~0.5重量部の範囲内の量で使用される。

そして、さらに有機過酸化剤で処理する際にラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する化合物を配合することにより、得られるポリマーアロイの耐衝撃性などの特性が向上する。

このようにして使用される官能基を分子内に2個以上有する化合物の例としては、ジビニルベンゼン、（メタ）アクリル酸ビニルなどを挙げることができる。これらの化合物は環状オレフィン系重合体と他の樹脂との合計量100重量部に対して通常は1重量部以下、好ましくは0.1~0.5重量部の範囲内の量で使用される。

上記のような樹脂成分には、さらに所望により添加剤を配合することもできる。

ここで使用することができる添加剤としては、たとえば、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、有機充填剤、無機充填剤を挙げることができる。

上記のような環状オレフィン系樹脂の安定性を挙げることができる。

（以下余白）

特開平3-95286 (16)

上記のような環状オレフィン系樹脂の安定性を向上させることができる物質の例としては、

テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、
β-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキサミドビス〔エチル-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕などのフェノール系酸化防止剤；

ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、

6. 1,2-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレートなどの多価アルコール脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらは単独であるいは組合わせて使用することができる。このような組合わせの例としては、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタンとステアリン酸亜

レフィンランダム共重合体などと混合した後、混練することにより、樹脂中に配合することができる。

上記のようにして調製された樹脂、あるいは樹脂組成物を用いて、たとえば射出成形法、ブロー成形法、押出成形法、流延法など公知の方法を採用することにより、本発明の接着剤を使用するための成形体を製造することができる。従って、このような成形体の形状に特に制限はなく、所望の形状の容器あるいは部品材料などに対応した形状にすることができ、さらにフィルムあるいはシートなどの形状にすることもできる。

本発明の接着剤を用いることにより、上記のようにして得られた樹脂成形体どうし、あるいは上記のような成形体と、他の樹脂などの被接着体とを接着させる。本発明においては、他の樹脂などの被接着体としては、たとえば環状オレフィン系樹脂以外の樹脂からなる成形体、金属、セラミックス、紙、布、不織布などの種々の材料を使用することができる。特に本発明の方法を採用するこ

とにより樹脂あるいは金属との接着性が良好になる。

また、樹脂に配合することができる無機充填剤としては、具体的には、シリカ、ケイ酸土、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石パルン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭素性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、硝子繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫酸モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維を挙げることができる。また、有機充填剤の例としては、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリイミド繊維などを挙げることができる。これらは単独であるいは組合わせて使用することができ、これらは通常の範囲内の量で配合することができる。また、これらの配合方法に特に制限はなく、たとえば環状オ

レフィンランダム共重合体などと混合した後、混練することにより、樹脂中に配合することができる。

たとえば、被接着体として金属を使用する場合、金属としては、鉄、アルミニウム、ステンレスなどを挙げることができる。

また、たとえば、被接着体として樹脂を使用する場合、樹脂としては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・スチレン系樹脂、ABS樹脂、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、およびポリスチレンなどのポリオレフィン（これらのポリオレフィンは架橋構造を有していてもよい。）；

ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリブチン、ポリクロロブレン、塩化ゴムなどのハロゲン含有ビニル重合体；

特開平3-95286(17)

ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ
アクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどの α 、 β -不飽和酸あるいはその誘導体から誘導される重
合体ならびにアクリロニトリル・ブタジエン・ス
チレン共重合、アクリロニトリル、スチレン・ア
クリル酸エステル共重合体などの共重合体；

ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリ
ステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリ
マレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリ
アクリルフタレート、ポリアリルメタクリンなどの
重合体ならびにエチレン・酢酸ビニル共重合体の
ような前記の重合体を構成するモノマーと他のモ
ノマーとの共重合体；

ポリエチレンオキシド、ビスケリシジルエーテ
ルから誘導される重合体などのエポキシ基を有す
る重合体；

ポリオキシシメチレン、ポリオキシエチレン、コ
モノマーとしてエチレンオキシドを含むポリオキ
シメチレンなどのポリアセタール；

ポリフェニレンオキシド；

酢酸セルロース、プロピオン酸セルロースおよ
びセルロースエステルなどのセルロース類；

ゴムおよび蛋白質あるいはこれらの誘導体；

前述のような α -オレフィン系共重合体、 α -
オレフィン・ジエン系共重合体および芳香族ビニ
ル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体および
イソブチレンまたはイソプレン・共役ジエンか
らなる軟質重合体を挙げることができる。

殊に、本発明の接着剤は、上述の環状オレフィ
ン系樹脂から形成される成形体どうしの接着に適
している。

すなわち、本発明の接着剤を用いることにより、
従来から使用されている接着剤では接着しにく
かった環状オレフィン系樹脂を有効に接着するこ
とができる。そして、上記のような環状オレフィ
ン系樹脂からなる成形体どうしを接着する場合に
は、一方の成形体の接着予定部に上記の接着
剤に塗布するだけでなく、それぞれの成形体の接
着予定部に接着剤を塗布し、接着剤に溶解されて
いる環状オレフィン系樹脂の接着力を利用すると

ポリカーボネート；

ポリスルホン；

ポリウレタンおよび尿素樹脂；

ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11およ
びナイロン12などのポリアミドあるいはコポリ
アミド；

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテ
レフタレート、ポリ1,4-ジメチロール・シクロヘ
キサンテレフタレートおよびポリエチレンナフタ
レートなどのポリエステル；

フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホ
ルムアルデヒド樹脂およびメラミン・ホルムアル
デヒド樹脂などの架橋構造を有する重合体；

グリセリン・フタル酸樹脂などのアルキッド樹
脂；

飽和もしくは不飽和ジカルボン酸と、多価アル
コールとのコポリエステルから誘導され、かつビ
ニル化合物により架橋されている不飽和ポリエス
テル樹脂及びこの樹脂中に存在する水素原子の少
なくとも一部がハロゲン原子で置換された樹脂；

共に、それぞれの接着予定部の表面にある環状オ
レフィン系樹脂の少なくとも一部を接着剤に含ま
れる溶媒に溶解した状態にし、あるいは共重合体
が溶媒を含んだ状態にして、それぞれの接着予定
部にも粘着力を発現させ、この共重合体をも接着
に関与させることが好ましい。

上記の接着予定部に接着剤を塗布する方法に特
に制限はなく、たとえば、接着予定部に本発明の
接着剤をハケ塗り、ガンスプレーなどの塗布手段
を利用して塗布する方法、スピンコート法、ブ
レイドコート法などの塗布法を用いて塗布する
方法、接着剤中に樹脂成形体を浸漬する方法な
ど種々の方法を採用することができる。

たとえば上記のような方法を採用して塗布され
る接着剤の量は、通常は0.001~0.1g/
cm²、好ましくは0.005~0.05g/cm²の
範囲内に調整される。

上記のようにして接着剤が塗布された接着予定
部に被接着体を当接して接着させる。

上記の環状オレフィン系樹脂などから形成され

特開平3-95286(18)

た成形体の接着予定部に、被接着体を圧力の賦与下に密着させることにより、両者を接着することが好ましい。

このように両者を接触させた後、接着剤中に含まれる溶媒を除去することにより、両者を接着することができる。

溶媒の除去方法に特に制限はなく、通常は室温であるいは加熱下に放置することにより、溶媒は接着予定部から除去される。なお、溶媒は、完全に除去させる必要はなく、所望の接着力が発現する程度に除去されれば良く、通常は接着予定面における溶媒の含有率が10重量%以下、好ましくは1重量%以下になるように除去されることにより実用的な接着力が発現する。

このように環状オレフィン系樹脂の接着に際して、本発明の接着剤を使用することにより、他の異なる特性の樹脂を使用することなく環状オレフィン系樹脂からなる成形体の接着を行うことができる。従って、接着面においても、環状オレフィン系樹脂の優れた特性が維持される。

べきではない。

物性の測定方法

(1) 溶融流れ指数 (MFR T℃)

ASTM D1238に準じ所定の温度T℃、荷重2.16Nで測定した。

(2) 極限粘度 [η]

デカリン溶液135℃で測定した。

(3) 軟化温度 (TMA)

デュポン社製Thermo Mechanical Analyzerを用いて厚さ1mmのシートの熱変形挙動により測定した。すなわち、シート上に石英型針をのせ、荷重49gをかけ、5℃/minの速度で昇温していき、針が0.635mm侵入した温度をTMAとした。

(4) ガラス転移温度 (Tg) (DSC法)

SEIKO電子工業製DSC-20を用いて昇温速度10℃/minで測定した。

試験片の作製

(試験片A)

エチレンと、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン (DNON) とのラン

発明の効果

本発明の接着剤は、特定の溶媒と環状オレフィン重合体とからなるため、従来接着性が必ずしも良好でないとされていた環状オレフィン系樹脂からなる成形体を容易に接着することができる。しかも、接着面に環状オレフィン系樹脂など以外の他の樹脂が存在しないため、接着面においても環状オレフィン系樹脂の優れた特性が損なわれることがない。

殊に本発明の接着剤を環状オレフィン系樹脂どうしを接着する際に採用することにより、上記共重合体からなる樹脂成形体と被接着体との間に他の樹脂成分などが存在しないため、樹脂組成が著しく変化することがなく、さらに同一の共重合体を用いることにより、接着界面を実質的に構成することなく接着を行うことができる。従って樹脂成形体と被接着体とが実質的に一体化するので、非常に高い接着強度を示す。

次に本発明を実施例を示して説明するが、本発明は、これら実施例によって限定的に解釈される

ゴム共重合体 (エチレン含有率: 62モル%) であって、極限粘度 [η] が 0.47 dl/g、ガラス転移点が 137℃、MFR 260℃が 35 g/分および軟化温度 148℃である環状オレフィンランダム共重合体のペレットを使用して、下記の条件で射出成形を行って 120 × 130 × 2 mm の角板を作製した。

成形条件

射出成形機	東芝機械製 IS-50EP
シリング温度	250℃
金型温度	80℃
射出圧力	一次/二次 = 1000/800 kg/cm ²
射出速度	中速

この角板を試験片Aとする。

(試験片B)

環状オレフィンランダム共重合体ペレット

3.4gを用意した。この共重合体は、エチレンと、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン (DNON) とのランダム共重合体であり、この共重合体中におけるエチレン含有

特開平3-95286 (19)

率は56モル%である。そして、この共重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.5 dl/g、ガラス転移温度は122℃、MFR 260℃は15 g/分、軟化温度は138℃である。

別に、低結晶性 α -オレフィン系共重合体としてエチレン含有率が80モル%のエチレン・プロピレンランダム共重合体ペレット0.6 kgを用意した。この共重合体の極限粘度 $[\eta]$ は2.2 dl/g、ガラス転移温度は54℃、MFR 230℃は0.7 g/分である。

上記の二種類のペレットを充分混合した後、二軸押出機（池貝鉄工製PCM-45）により、シリンダ温度220℃で溶融ブレンドし、ペレタイザーを用いてペレット化した。

得られたペレットを用いて上記試験片Aを製造した際と同一の条件で射出成形を行い、120×130×2 mmの角板を作製した。

この角板を試験片Bとする。

（試験片C）

試験片Bの製造の際に用いた環状オレフィンラ

ンダム共重合体と低結晶性 α -オレフィン系共重合体とからなるペレット1 kgに対して、パーヘキシン25 BTM（日本油脂製）1 gおよびジニルベンゼン3 gの割合で添加し、充分に混合した。

この混合物を二軸押出機を用いてシリンダ温度230℃で溶融下、反応を行いペレタイザーを用いてペレット化した。

得られたペレットを用いて試験片Aを製造した際と同一の条件で射出成形を行い、120×130×2 mmの角板を作製した。

この角板を試験片Cとする。

（試験片D）

試験片Aの製造の際に用いた環状オレフィンランダム共重合体3.0 kgと、ナイロン6（東レ製 CM1017）1.5 kgと、下記の方法で調整した無水マレイン酸で変性した環状オレフィンランダム共重合体の変性物0.5 kgとを充分に混合した。

この混合物を二軸押出機を用いてシリンダ温度250℃で溶融ブレンドし、ペレタイザーを用いてペレット化した。

得られたペレットを用いて試験片Aを製造した際と同一の条件で射出成形を行い、120×130×2 mmの角板を作製した。

この角板を試験片Dとする。

共重合体変性物の調整

試験片Aを製造する際に調整したエチレン・DMONランダム共重合体のペレット5 kgに無水マレイン酸50 g（アセトン25 gに溶解）、パーヘキシン25 BTM（日本油脂製）3 gを加え、充分に混合した後、二軸押出機を用いてシリンダ温度を250℃に設定して溶融下に反応を行い、得られた反応生成物をペレタイザーを用いてペレット化した。得られた樹脂の無水マレイン酸含有率は0.8重量%であった。

実施例1

トルエン100 mlに対して試験片Aを作製する際に用いたエチレン・DMONランダム共重合体を10 gの割合で溶解して接着剤を調整した。

上記のようにして調整した接着剤を、試験片Aを幅25 mmの短冊状に切削して製造した2枚の試

験片のそれぞれの片面に塗布した。

次いで、接着剤を塗布した面が対面するように二枚の試験片を配置し、接着面積が12.5×25 mmになるように二枚の試験片を重ね合わせてクリップを用いて固定した。

室温で30分間放置した後、引張り試験機を用いて引張り剪断接着強度を測定した。

なお、この試験における引張りスピードは50 mm/分である。

結果を表1に示す。

実施例2～4

実施例1において、試験片Aの代りに表1に記載するように、試験片B、C、Dを使用した以外は同様に接着を行い、次いでその引張り剪断強度を測定した。

結果を表1に示す。

実施例5

実施例1において、トルエンの代りに、ジクロロエタンを使用して接着剤を調整し、この接着剤を使用した以外は同様にして接着を行い、次いで

特開平3-95286(20)

その引張り剪断強度を測定した
結果を表1に示す。

表 1

	試験片 種類	接着剤の種類	引張り剪断接着強度 (kg/cm ²)
実施例 1	A	エポキシ・DMIN共重合体のHAC/溶液	52 (基材が破壊)
同 2	B	同上	50 (基材が破壊)
同 3	C	同上	49 (基材が破壊)
同 4	D	同上	50 (基材が破壊)
同 5	A	エポキシ・DMON共重合体のジ/ヘキサ/溶液	55 (基材が破壊)

特開平3-95286(9)

チレン成分と環状オレフィン成分とのモル比は、通常10:90~90:10、好ましくは50:50~75:25の範囲内で使用される。この環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンと環状オレフィンとを、炭化水素溶媒中、炭化水素可溶性バナジウム化合物およびハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから形成される触媒の存在下で重合させることにより製造することができる。

本発明において用いられる炭化水素溶媒としては、たとえば脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素および芳香族炭化水素等を挙げることができる。さらに環状オレフィン系共重合体の調製の際に使用する単量体のうちで反応温度において液体である化合物を反応溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は単独で、あるいは組合わせて使用することができる。

本発明において、触媒として用いられるバナジウム化合物としては、

式 $VO(OR)_2$ 、 V 、あるいは

式 $V(OR)_3$ 、 X 、で表わされる化合物を挙

げることができる。

上記の式において、 R は炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ である。これらのバナジウム化合物は単独で、あるいは組合わせて使用することができる。

このようなバナジウム化合物は、上記式で表わされるバナジウム化合物の電子供与体の付加物であつてもよい。

また、上記のバナジウム化合物と付加物を形成する電子供与体の例としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシラン等の含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与体を挙げることができる。

上記のようなバナジウム化合物とともに触媒として用いられる有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個の σ -炭素結合を有す

る化合物を用いることができる。

本発明で使用する可以使用有機アルミニウム化合物の例としては、

(i) 式 $R^1_3Al(OR^2)_3$ 、 H 、 X 、

(式中 R^1 および R^2 は、1~15個、好ましくは1~4個の炭素原子を含む炭化水素基で互いに同一でも異なってもよい。 X はハロゲン、 m は $0 \leq m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であつて、しかも $m+n+p+q=3$ である)で表わされる有機アルミニウム化合物。

(ii) 式 $M^1AlR^1_3$ 、

(式中 M^1 はLi、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じ意味である)で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

上記のバナジウム化合物の反応系における濃度は、バナジウム化合物は、バナジウム原子として、通常は、0.01~5グラム原子/l、好ましくは0.05~3グラム原子/lの量で用いられる。

また、有機アルミニウム化合物は、重合反応系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(Al/V)が2以上、好ましくは2~50、特に好ましくは3~20となるような量で用いられる。

このような重合方法自体は既に公知であり、例えば特開昭60-168708号公報等に記載されている。

上記のような環状オレフィンランダム共重合体には、重合体の特性を損なわない範囲内で、 α -オレフィン等の他の成分が重合されていてもよい。このようなオレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクタン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素原子数が3~20、好ましくは炭素原子数3~15、特に好ましくは炭素原子数3~10の α -オレフィンが用いられる。このような α -オレフィンは通常0~20モル%の量で用いられる。